PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

11-176577

(43) Date of publication of application: 02.07.1999

(51)Int.Cl.

H05B 33/22 C07C211/57 C07C211/61 C07C323/31 C07D213/74 C07D215/38 C09K 11/06 C09K 11/06 H05B 33/14

(21)Application number : **09-345247**

(71)Applicant: SONY CORP

(22)Date of filing:

15.12.1997

(72)Inventor: ICHIMURA MARI

TAMURA SHINICHIRO KIJIMA YASUNORI

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND TETRAAMINE DERIVATIVE (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an organic electroluminescent element having stable and excellent light emitting luminance, and to provide a new tetraamine derivative to be used for this organic electroluminescent element.

SOLUTION: In an organic electroluminescent element provided with an organic layer having a light emitting area between a positive electrode and a negative electrode, the organic layer contains a tetraamine derivative expressed by the following formula. In the formula, R1, R2, R3 are separate or same or group to be selected among a group of a hydrogen atom, alkyl group, monocyclic aromatic group, biphenyl group, tarphenyl group, condensated polycyclic aromatic group and hetero aromatic group.

polycyclic aromatic group and hetero aromatic group. Ar1, Ar2, Ar3 are separate or same group having at least two condensated benzene rings and a condensated polycyclic aromatic group having a non-substituted or substituted group.

Searching PAJ Page 2 of 2

[Date of request for examination]

27.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-176577

(43)公開日 平成11年(1999)7月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号		FI				
H 0 5 B 33/22			H05B	33/22		D	
C 0 7 C 211/57			C07C2			D	
211/61				11/61			
323/31				•			
C 0 7 D 213/74		323/31 C 0 7 D 213/74					
		来航查審			OL	(全 17 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顧平9-345247		(71)出顧人	0000021	185		
				ソニー	株式会	社	
(22)出顧日	平成9年(1997)12月15日			東京都。	品川区:	化品川6丁目	7番35号
			(72)発明者	市村	眞理		
				東京都	品川区:	化品川6丁目	7番35号 ソニ
				一株式会			
			(72)発明者	田村	1000		
				東京都品	副川区:	化品川6丁目	7番35号 ソニ
		j		一株式会			
			(72)発明者	鬼島	背典		
				東京都品	训区	化品川6丁目1	7番35号 ソニ
				一株式会			
			(74)代理人	45 TM 1			

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子及びテトラアミン誘導体

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 安定かつ発光輝度の大きい有機電界発光素 子、およびこの有機電界発光素子に用いる新規なテトラ アミン誘導体を提供すること。

【解決手段】 発光領域を有する有機層が陽極と陰極と の間に設けられている有機電界発光素子において、有機 層に下記一般式(1)で表されるテトラアミン誘導体が 含まれていることを特徴とする、有機電界発光素子。

R² N Ar² R² R²

 $[但し、<math>R^1$ 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に同一若

しくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、単環 芳香族基、ビフェニル基、ターフェニル基、縮合多環芳 香族基およびヘテロ芳香族基からなる群より選ばれる基 であり、Ar¹、Ar²及びAr³は、それぞれ独立に 同一若しくは異なる基であって、少なくとも2つのベンゼン環が縮合しており、無置換の若しくは置換基を有する縮合多環芳香族基である。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層に下記一般式(1)で表されるテトラアミン誘導 一般式(1):

体が含まれていることを特徴とする、有機電界発光素 子。

【化1】

〔但し、前記一般式(1)において、

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、単環芳香族基、ビフェニル基、ターフェニル基、縮合多環芳香族基およびヘテロ芳香族基からなる群より選ばれる基であり、

 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、少なくとも 2つのベンゼン環が縮合しており、無置換の若しくは置換基を有する縮合多環芳香族基である。]

【請求項2】 前記Ar¹、Ar²及びAr³は、ベンゼン環が4つ以下縮合した縮合多環芳香族基である、請求項1に記載した有機電界発光素子。

【請求項3】 前記Ar¹、Ar²及びAr³が、下記一般式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)及び(j)でそれぞれ表される基からなる群より選ばれる1種の基である、請求項2に記載した有機電界発光素子。

【化2】

 \mathbb{R}^{7} \mathbb{R}^{6}

一般式 (b):

一般式 (c) :

【化3】

一般式 (d):

一般式 (e):

一般式 (f):

【化4】

一般式(h):

一般式 (i):

一般式(j):

(但し、前記一般式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)及び(j)において、

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²及びR³³は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、アルキル基、単環芳香族基、アリル基、、ビフェニル基、ターフェニル基、40 縮合多環芳香族基、ヘテロ芳香族基、1級、2級又は3級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルコキシル基およびチオエーテル基からなる群より選ばれ

【請求項4】 前記Ar¹、Ar²及びAr³の少なくとも1つが、前記一般式(a)又は(c)で表される縮合多環芳香族基である、請求項3に記載した有機電界発光素子。

る1種の基である。〕

【請求項5】 前記有機層が、正孔輸送層と電子輸送層 とが積層された有機積層構造を有しており、前記正孔輸 50 送層の形成材料として前記テトラアミン誘導体が用いら れている、請求項1に記載した有機電界発光素子。

【請求項6】 前記電子輸送層が発光層である、請求項5に記載した有機電界発光素子。

【請求項7】 前記有機層が、第2正孔輸送層と第1正 孔輸送層と電子輸送層とが順次積層された有機積層構造 を有しており、前記第2正孔輸送層の形成材料として前 記テトラアミン誘導体が用いられている、請求項1に記載した有機電界発光素子。

【請求項8】 下記一般式(1)で表されるテトラアミン誘導体。

【化5】

一般式 (1):

$$Ar^1 \quad R^1$$
 $R^3 \quad N \quad Ar^2$
 $Ar^3 \quad R^2$
 $R^2 \quad Bz \quad (a) :$

〔但し、前記一般式(1)において、

R¹、R²及びR³は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、単環芳香族基、ビフェニル基、ターフェニル基、縮合多環芳香族基およびヘテロ芳香族基からなる群より選ばれる基であり、

 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、少なくとも2つのベンゼン環が縮合しており、無置換の若しくは置換基を有する縮合多環芳香族基である。]

【請求項9】 前記 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、ベン 30 ゼン環が4つ以下縮合した縮合多環芳香族基である、請求項8に記載したテトラアミン誘導体。

【請求項10】 前記Ar¹、Ar²及びAr³が、下記一般式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)及び(j)でそれぞれ表される基からなる群より選ばれる1種の基である、請求項9に記載したテトラアミン誘導体。

【化6】

 R^4 R^5

一般式 (b):

一般式 (c):

【化7】

20

30

一般式 (d):

一般式(e):

一般式 (f):

【化8】

一般式 (g):

一般式(h):

一般式 (i):

一般式(j):

(但し、前記一般式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)及び(j)において、

R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R

12、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、
R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R

28、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²及びR³³は、それぞれ独立
に同一若しくは異なる基であって、アルキル基、単環芳香族基、アリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、縮

6多環芳香族基、ヘテロ芳香族基、1級、2級又は3級
アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルコ
キシル基およびチオエーテル基からなる群より選ばれる
1種の基である。)

【請求項11】 前記 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少な くとも1つが、前記一般式(a) 又は(c) で表される 縮合多環芳香族基である、請求項10に記載したテトラアミン誘導体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

50 【発明の属する技術分野】本発明は、発光領域を有する

有機層が陽極と陰極との間に設けられている有機電界発 光素子(有機EL素子)、および新規なテトラアミン誘 導体に関するものである。

[0002]

【従来の技術】軽量で高効率のフラットパネルディスプ レイが、例えばコンピュータやテレビジョンの画面表示 用として盛んに研究、開発されている。

【0003】まず、ブラウン管(CRT)は、輝度が高 く、色再現性が良いため、現在ディスプレイとして最も 多く使われているが、嵩高く、重く、また消費電力も高 10 いという問題がある。

【0004】また、軽量で高効率のフラットパネルディ スプレイとして、アクティブマトリックス駆動などの液 晶ディスプレイが商品化されている。しかしながら、液 晶ディスプレイは、視野角が狭く、また、自発光でない ため周囲が暗い環境下ではバックライトの消費電力が大 きいことや、今後実用化が期待されている高精細度の高 速ビデオ信号に対して十分な応答性能を有しない等の問 題点がある。特に、大画面サイズのディスプレイを製造 することは困難であり、そのコストが高い等の課題もあ 20 る。

【0005】これに対する代替として、発光ダイオード を用いたディスプレイの可能性があるが、やはり製造コ ストが高く、また、1つの基板上に発光ダイオードのマ トリックス構造を形成することが難しい等の問題があ り、ブラウン管に取って代わる低価格のディスプレイ候 補としては、実用化までの課題が大きい。

【0006】これらの諸課題を解決する可能性のあるフ ラットパネルディスプレイとして、最近、有機発光材料 を用いた有機電界発光素子(有機EL素子)が注目され 30 ている。即ち、発光材料として有機層を用いることによ り、自発光で、応答速度が高速であり、視野角依存性の 無いフラットパネルディスプレイの実現が期待されてい る。

【0007】有機電界発光素子の構成は、透光性の正極 と金属陰極との間に発光材料を含む有機薄膜を形成した ものである。C. W. Tang、S. A. VanSlyke等は Applied Physics Letters第51巻12号913~915頁(1 987年) 掲載の研究報告において、有機薄膜を正孔輸 送性材料からなる薄膜と電子輸送性材料からなる薄膜と 40 の2層構造として、各々の電極から有機膜中に注入され たホールと電子が再結合することにより発光する素子構 造を開発した(シングルヘテロ構造の有機EL素子)。

【0008】この素子構造では、正孔輸送材料または電 子輸送材料のいずれかが発光材料を兼ねており、発光は 発光材料の基底状態と励起状態のエネルギギャップに対 応した波長帯で起きる。このような2層構造とすること により、大幅な駆動電圧の低減、発光効率の改善が行わ れた。

tsui、S. Saito等の Japanese Journal of Applied Phy sics第27巻2号L269~L271頁(1988年) 掲載の研究報告に記載されているように、正孔輸送材 料、発光材料、電子輸送材料の3層構造(ダブルヘテロ 構造の有機EL素子)が開発され、更に、C. W. Tang、 S. A. VanSlyke、C. H. Chen等の Journal of Applied Physics 第65巻9号3610~3616頁 (1989 年) 掲載の研究報告に記載されているように、電子輸送 材料中に発光材料を含ませた素子構造などが開発され た。これらの研究により、低電圧で、高輝度の発光の可 能性が検証され、近年、研究開発が非常に活発に行われ ている。

10

[0010]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、有機電 界発光素子の実用化に向けては、解決しなければならな い多くの課題を抱えているのが現状である。その中で、 繰り返し使用時の安定性は大きな問題となっている。

【0011】即ち、高い発光輝度を有し、繰り返し使用 時の安定性に優れた有機電界発光素子の開発のために は、正孔輸送能力に優れ、耐久性のある正孔輸送材料、 または、高い輝度を示し適切な色度を示す発光材料をそ の構成要素として含む有機電界発光素子の開発が望まれ ている。

【0012】有機電界発光素子の初期の研究において は、正孔輸送材料として下記の構造式 (α) に示すよう なN, N' -ジフェニル-N, N' -ビス (3-メチル フェニル) 1, 1'ービフェニルー4, 4'ージアミン [N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)1,1'-biphe nyl-4,4'-diamine:以下、TPDと呼ぶ。〕が使用され てきた。

(化9) 構造式 (α):

【0013】しかしながら、前記構造式(α)で表され るTPDの融点 (m. p.) は約170℃であり、ガラ ス転移温度(Tg)は60℃であるために、これを有機 電界発光素子に使用した場合、駆動時に発光以外に消費 される電流が熱に変換されることによる素子温度の上昇 に伴い、非発光の欠陥の発生や、更に著しい場合には、 TPD層の融解が起こり発光が停止するという問題を抱 えている。

【0014】現在では、このような問題点を改善するた 【0009】その後、C. Adachi 、S. Tokita 、T. Tsu 50 めに、種々の材料が検討されている。例えば、構造式

12

(α) におけるN置換基をN, N'ーナフチルフェニル (N.N -naphthylphenyl) とした化合物 (米国特許:USP-5061569参照)、また、中心に位置する分子団をナフタレン (naphthalene) にした化合物 (日本国公開特許公報平8-87122号参照)、アントラセン (anthracene) とした化合物 (日本国公開特許公報平8-53397号参照)、フェナントレン (phenanthrene) とした化合物 (日本国公開特許公報平8-20770号、平8-20771号参照)が報告されている。 【0015】また、近年、75℃以上の高いガラス転移 たを有する化合物として、下記の構造式 (β) や構造式 (γ)で表される星状の分子形状を有するアリールアミ

点を有する化合物として、下記の構造式 (β) や構造式 (γ) で表される星状の分子形状を有するアリールアミン (日本国公開特許公報平4-308688号、平6-1972号、平6-220447号、平7-110940号、平7-53955号、平7-90256号、平7-97355号、平8-48974号、平8-291115号参照)が報告されている。

【化10】 構造式(β):

CH3 CH3

【化 1 1】 構造式 (7):

【0016】しかしながら、これらの化合物を使用した 有機電界発光素子の輝度や発光寿命はいまだ十分とは言 えず、熱的安定性や発光の均一性の改善のため、さらに 優れた正孔輸送材料が望まれている。

【0017】本発明は、上述した従来の実情に鑑みてなされたものであり、その目的は、安定かつ発光強度(輝度)の大きい有機電界発光素子、およびこの有機電界発光素子に用いることができる新規なテトラアミン誘導体を提供することにある。

[0018]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上述した課題を解決するべく鋭意検討を重ねた結果、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられている有機電界発光素子の前記有機層に、ビフェニル基で架橋されたナフチルフェニルテトラアミン系誘導体を含有させることによって、前記有機層における発光輝度が向上し、かつ安定な発光が得られることを見出した。

【0019】即ち、本発明は、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設けられている有機電界発光素子において、前記有機層に下記一般式(1)で表されるテトラアミン誘導体が含まれていることを特徴とする、有機電界発光素子(以下、本発明の有機電界発光素子と称する。)に係るものである。

【化12】

30

[但し、前記─般式 (1) において、R1 、R2 及びR 3 は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、 水素原子、アルキル基、単環芳香族基、ビフェニル基、 ターフェニル基、縮合多環芳香族基およびヘテロ芳香族 基からなる群より選ばれる基であり、Ar1、Ar2及 びAr³は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であ って、少なくとも2つのベンゼン環が縮合しており、無 20 置換の若しくは置換基を有する縮合多環芳香族基であ る. 〕

【0020】本発明の有機電界発光素子によれば、前記 一般式(1)で表されるテトラアミン誘導体は、高いガ ラス転移点と高い融点とを有する化合物であって、電気 的、熱的或いは化学的な安定性に優れており、さらに、 非晶質でガラス状態を容易に形成し得るので、有機電界 発光素子の前記有機層中で安定に存在でき、高発光輝度 を達成せしめると同時に繰り返し安定性の向上に寄与し ている。

【0021】特に、前記一般式(1)において、中心の 窒素原子と他の窒素原子との間がビフェニル基で結合さ れているので安定性が高く、従って、これを前記有機層 に含有させた場合、寿命が長く、高輝度の発光が得られ る。また、Ar¹、Ar²及びAr³が、少なくとも2 つのベンゼン環が縮合した無置換の若しくは置換基を有 する縮合多環芳香族基であるので、全体としては非晶質 であるもののその結晶性が上がり (即ち、融点が上が り)、繰り返し安定性に優れた発光が得られる。

【0022】なお、本発明の有機電界発光素子におい て、前記「縮合多環芳香族基」とは、縮合環を有する芳 香族化合物であり、無置換の若しくは置換基を有し、少 なくとも2つのベンゼン環が縮合した基である。また、 前記R1 、R2 及びR3 としての単環芳香族基(特にア リール基)、ビフェニル基、ターフェニル基、縮合多環 芳香族基およびヘテロ芳香族基などは無置換の基であっ てもよいが、置換基を有していてもよい。

【0023】また、本発明は、本発明の有機電界発光素 子の前記有機層(特に、正孔輸送層)に使用できる化合 物として、下記一般式(1)で表されるテトラアミン誘 導体(以下、本発明のテトラアミン誘導体と称する。) を提供するものである。

【化13】

〔但し、前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及びR3 は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、 水素原子、アルキル基、単環芳香族基、ビフェニル基、 ターフェニル基、縮合多環芳香族基およびヘテロ芳香族 50 置換の若しくは置換基を有する縮合多環芳香族基であ

基からなる群より選ばれる基であり、Ar1、Ar2及 びAr³は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であ って、少なくとも2つのベンゼン環が縮合しており、無 る。〕

[0024]

【発明の実施の形態】まず、本発明の有機電界発光素子 に用いるテトラアミン誘導体について説明する。

【0025】本発明の有機電界発光素子及びテトラアミン誘導体において、前記一般式 (1) で表されるテトラアミン誘導体における前記 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 は、ベンゼン環が4つ以下縮合した縮合多環芳香族基であることが望ましい。

【0026】即ち、ベンゼン環の縮合数が多くなると、 10 結晶性が上がり、耐熱性等は向上するが、このテトラアミン誘導体を有機電界発光素子の例えば正孔輸送層として形成するに際し、分子量が多くなりすぎて蒸着しにくくなるので、ベンゼン環の縮合数は4つ以下が望ましい。

【0027】また、本発明の有機電界発光素子及びテトラアミン誘導体において、前記一般式 (1) における前記 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 が、下記一般式 (a)、

(b), (c), (d), (e), (f), (g),

(h)、(i)及び(j)でそれぞれ表される基からな 20る群より選ばれる1種の基であることが望ましい。

【化14】

一般式(a):

$$\begin{array}{c|c}
R^4 \\
R^5
\end{array}$$

一般式 (b):

一般式 (c):

一般式 (d):

一般式 (e):

一般式 (f):

【図15】

30

一般式(h):

一般式(i):

[但し、前記一般式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)及び(j)において、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²及びR³³は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、アルキル基、単環芳香族基、アリル基、ビフェニル基、ターフェニル基、縮合多環芳香族基、ヘテロ芳香族基、1級、2級又は3級アミノ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原 40子、アルコキシル基およびチオエーテル基からなる群より選ばれる1種の基である。なお、これらの各官能基は、置換基を有していてもよい。〕

【0028】また、本発明の有機電界発光素子及びテトラアミン誘導体において、前記一般式(1)における前記 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 の少なくとも1つが、前記一般式(a)又は(c)で表される縮合多環芳香族基であることが望ましい。

【0029】即ち、前記Ar¹、Ar²及びAr³の少なくとも1つが前記一般式(a)又は(c)で表される 50

前記テトラアミン誘導体は、特に高いガラス転移点と高い融点とを有する化合物であって、電気的、熱的或いは 化学的な安定性に優れており、これを前記有機層に用いると高輝度かつ安定性に優れた発光が得られる。

18

【0030】次に前記一般式(1)におけるR¹、R² 及びR³ を具体的に説明する。前記R¹、R² 及びR³ は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、水素原子、アルキル基、単環芳香族基(特にアリール基)、ビフェニル基、ターフェニル基、縮合多環芳香族 基及びヘテロ芳香族基からなる群より選ばれる基である。

【0031】例えば、前記アルキル基としては、一般式 C_n H_{2n+1} ($n \ge 1$) で表されるメチル基 (CH_3)、エチル基 (C_2 H_5)、n-プロピル基 ($n-C_3$ H_7)、i (1 (1 (1 (1)) 一プロピル基 (1 (1)、1 (1) 一プロピル基 (1)、1 (1) 等の脂肪族鎖式化合物、一般式 1 (1) で表される

【化16】

20

などの脂肪族環式化合物などが挙げられる。

【0032】また、前記単環芳香族基(アリール基)と しては、下記構造式(k)に示すフェニル基や、下記構 造式(1)、(m)、(n)に示すフェニル基の置換体 などが挙げられる。

【化17】

19

【0033】また、前記ピフェニル基、前記ターフェニル基の構造式を下記に示す。なお、これらの基は、無置換の若しくは置換基を有する基であってよい。

【化18】

【0034】また、前記縮合多環芳香族基としては、下記構造式(o)、(p)、(q)、(r)で表されるナフチル基やアントリル基などが挙げられる。但し、この縮合多環芳香族基は、無置換の基であってもよいが、置換基を有していてもよい。

【化19】

一般式 (p):

一般式 (q):

一般式 (r):

【0035】さらに、前記ヘテロ芳香族基(複素環式 によって得られる(例えば、Synthesis,383-385 基)としては、下記構造式(s)、(t)、(u)で表 50 (1987)、第72回日本化学会学会春季年会予稿集

される化合物などが挙げられる。但し、このヘテロ芳香 族基は、無置換の基であってもよいが、置換基を有して いてもよい。

20

【化20】

一般式(s):

一般式(t):



一般式 (u):



【0036】次に、前記一般式(a)、(b)、(c)、(d)、(e)、(f)、(g)、(h)、(i)及び(j)にけるR⁴、R⁵、R⁶、R⁷、20 R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、R²²、R²³、R²⁴、R²⁵、R²⁶、R²⁷、R²⁸、R²⁹、R³⁰、R³¹、R³²及びR³³を具体的に説明する。これらの基は、それぞれ独立に同一若しくは異なる基であって、アルキル基、単環芳香族基、アリル基(CH₂ = CHCH₂ ー)、ビフェニル基、ターフェニル基、縮合多環芳香族基、ヘテロ芳香族基、1級アミノ基、2級アミノ基又は3級アミノ基、シアノ基(-CN)、ニトロ基(-NO2)、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、アルコキシル基おる。

【0037】前記アルキル基、単環芳香族基、縮合多環芳香族基、ヘテロ芳香族基等は、前述した前記一般式 (1)における R^1 、 R^2 及び R^3 と同様の官能基であってよい。また、前記アルコキシル基としては、-OC H_3 、 $-OC_2$ H_5 、 $-OC_3$ H_7 、 $-OC_4$ H_9 など、前記チオエーテル基としては、-SC H_3 、-SC 2 H_5 、-S C_3 H_7 、-S C_4 H_9 などが使用でき

40 【0038】次に、本発明のテトラアミン誘導体の製造 方法を説明する。

【0039】前記一般式(1)で表されるテトラアミン誘導体は、下記一般式(2)で表されるアミンのハロゲン化誘導体と下記一般式(3)で表されるアミンとを、遷移金属或いはその錯化合物からなる触媒存在下、合成反応中に生じるハロゲン化水素を中和するのに十分な量のアルカリ塩を加え、溶媒中或いは無溶媒下で、不活性ガス雰囲気中、120~250℃で縮合反応させることによって得られる(例えば、Synthesis、383-385(1987)、第72回日本化学会学会春季年会予稿集

II、1313頁参照参照)。このとき、アルカリ塩の解離を促進することを目的として、相間移動触媒を加えてもよい。

【化21】

W式(2): X N N

(X=ハロゲン原子)

一般式 (3):

[但し、前記一般式 (3) において、 Ar^n は前記 Ar^1 、 Ar^2 及び Ar^3 からなる群より選ばれる1 種の基であり、 R^n は前記 R^1 、 R^2 及び R^3 から選ばれる1 種の基である。]

【0040】この場合、前記遷移金属あるいは錯化合物 としては、例えば、酢酸パラジウム、銅粉、塩化第一銅 等が挙げられる。また、前記アルカリ塩としては、ナト リウムプトキサイド、苛性ソーダ、苛性カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを挙げることができる。また、前記相間移動触媒としては、クラウンエーテル、クリプタントなど、アルカリイオンと錯形成し、水酸化物イオンや炭酸イオンを解離させる機能を有するものが挙げられる。さらに、前記反応溶媒としては、キシレン、ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N,N'ージメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Nーメチルピロリドン、1,3ージメチルー2ーイ10ミダゾリジノンなどを挙げることができる。

22

【0041】次に、本発明に基づくテトラアミン誘導体の具体的な構造例を以下の構造式(A)、(B)及び(C)に示す。

【化22】 構造式(A):

【化23】

20

【化24】

【0042】なお、前記構造式(A)で表される化合物 (以下、化合物Aとする)は、前記一般式 (1) におけ るR¹、R²及びR³がそれぞれフェニル基、Ar¹、 Ar² 及びAr³ がそれぞれナフチル基〔前記一般式 (a) においてR⁴、R⁵、R⁶及びR⁷がそれぞれ水 素原子〕の化合物であり、前記構造式(B)で表される 化合物(以下、化合物Bとする)は、前記一般式 (1) におけるR¹、R²及びR³がそれぞれフェニル基、A 20 r¹、Ar²及びAr³がそれぞれ前記─般式(a)で 表される化合物(但し、R4、R5 及びR6 はそれぞれ 水素原子であり、R⁷ はメチル基である)の化合物であ り、前記構造式(C)で表される化合物〔以下、化合物 Cとする。〕は、前記一般式(1)におけるR¹、R² 及びR³ がそれぞれフェニル基、Ar¹、Ar² 及びA r³ がそれぞれアントラセン基〔前記一般式(c)にお いてR¹¹ 及びR¹² がそれぞれ水素原子] の化合物であ

【0043】上述した本発明のテトラアミン誘導体は、 正孔(ホール)の輸送性を有しており、有機電界発光素 子の正孔輸送材料として有効に利用することができる。 特に、このテトラアミン誘導体は、高いガラス転移点、 高い融点を有しており、電気的、熱的、或いは化学的に 安定であって、さらに、非晶質でガラス状態を容易に形 成し得るために、有機電界発光素子中で安定に使用する ことができ、感度や繰り返し安定性の向上に寄与でき

【0044】次に、本発明の有機電界発光素子を説明す

【0045】本発明の有機電界発光素子において、前記 有機層が、正孔輸送層と電子輸送層とが積層された有機 積層構造 (シングルヘテロ構造) を有しており、前記正 孔輸送層の形成材料として前記テトラアミン誘導体が用 いられていることが望ましく、特に、前記電子輸送層は 発光層であってよい。

【0046】或いは、前記有機層が、第2正孔輸送層と 第1正孔輸送層と電子輸送層とが順次積層された有機積 層構造(ダブルヘテロ構造)を有しており、前記第2正 孔輸送層の形成材料として前記テトラアミン誘導体が用 50 さらに、発光性能を向上させるために、少なくとも1種

いられていてもよい。

【0047】前述した各有機積層構造を有する有機電界 発光素子の一例を図1及び図2に示す。

【0048】図1は、透光性の基板1上に、透光性の陽 極2と、正孔輸送層6と電子輸送性発光層7とからなる 有機層5aと、陰極3とが順次積層された積層構造を有 し、この積層構造が保護膜4によって封止されてなる、 シングルヘテロ構造の有機電界発光素子Aである。

【0049】また、図2は、透光性の基板1上に、透光 性の陽極2と、第2正孔輸送層10と第1正孔輸送層1 1と電子輸送層12とからなる有機層5bと、陰極3と が順次積層された積層構造を有し、この積層構造が保護 膜4によって封止されてなる、ダブルヘテロ構造の有機 電界発光素子Bである。

【0050】上述した各有機電界発光素子A、Bにおい て、基板1は、例えば、ガラス、プラスチック等の光秀 過性の材料を適宜用いることができる。また、他の表示 素子と組み合わせて用いる場合や、図1及び図2に示し た積層構造をマトリックス状に配置する場合等は、この 基板を共用としてよい。

【0051】また、陽極2は、透明電極であり、ITO (indium tin oxide) やSnO2 等が使用できる。この 陽極2と正孔輸送層6(又は第2正孔輸送層10)との 間には、電荷の注入効率を改善する目的で、有機物若し くは有機金属化合物からなる薄膜を設けてもよい。な お、保護膜6が金属等の導電性材料で形成されている場 合は、陽極2の側面に絶縁膜が設けられていてもよい。 【0052】また、有機電界発光素子Aにおける有機層 5 a は、正孔輸送層 6 と電子輸送性発光層 7 とが積層さ 30 れた有機層であり、有機電界発光素子Bにおける有機層 5 b は、第1正孔輸送層11と電子輸送層12とが稽層 された有機層であるが、その他、種々の積層構造を取る ことができる。例えば、正孔輸送層と電子輸送層のいず れか若しくは両方が発光性を有していてもよい。

【0053】また、特に、正孔輸送層6や第2正孔輸送 層11が本発明のテトラアミン誘導体からなる層である ことが望ましいが、これらの正孔輸送層を前記テトラア ミン誘導体のみで形成してもよく、或いは、前記テトラ アミン誘導体と他の正孔輸送材料(例えば、芳香族アミ ン類やピラゾリン類等)との共蒸着によって形成しても よい。さらに、これらの正孔輸送層において、正孔輸送 性能を向上させるために、複数種の正孔輸送材料を積層 した正孔輸送層を形成してもよい。

【0054】また、有機電界発光素子Aにおいて、発光 層は電子輸送性発光層7であってよいが、電源8から印 加される電圧によっては、正孔輸送層6やその界面で発 光される場合がある。同様に、有機電界発光素子Bにお いて、発光層は電子輸送層12であってもよいが、第1 正孔輸送層11、第2正孔輸送層10であってもよい。

の蛍光性材料を用いて、これを正孔輸送層と電子輸送層 との間に挟持させた構造であってもよく、または、この 蛍光性材料を正孔輸送層又は電子輸送層、或いはこれら 両層に含有させた構造を構成してよい。このような場 合、発光効率を改善するために、正孔又は電子の輸送を 制御するための薄膜(ホールブロッキング層やエキシト ン生成層など)をその層構成に含ませることも可能であ

【0055】また、電子輸送性発光層7又は電子輸送層 12に用いる材料としては、アルミニウムや亜鉛等から 10 なる金属錯体化合物、芳香族炭化水素化合物、オキサジ アゾール系化合物等が挙げられる。

【0056】また、陰極3に用いる材料としては、L i、Mg、Ca等の活性な金属とAg、Al、In等の 金属との合金を使用でき、これらの金属層が積層した構 造であってもよい。なお、陰極の厚みや材質を適宜選択 することによって、用途に見合った有機電界発光素子を 作製できる。

【0057】また、保護膜4は、封止として作用するも で、電荷注入効率や発光効率を向上できる。なお、その 気密性が保たれれば、アルミニウム、金、クロム等の単 金属又は合金など、適宜その材料を選択できる。

【0058】次に、図3は、本発明の有機電界発光素子 を用いた平面ディスプレイの構成例である。図示の如 く、例えばフルカラーディスプレイの場合は、赤

(R)、緑(G)及び青(B)の3原色を発光可能な有 機層17が、陰極16と陽極18との間に配されてい る。陰極16及び陽極18は、互いに交差するストライ プ状に設けることができ、輝度信号回路14及びシフト 30 レジスタ内蔵の制御回路15により選択されて、それぞ れに信号電圧が印加され、これによって、選択された陰 極16及び陽極18が交差する位置(画素)の有機層が 発光するように構成される。

[0059]

【実施例】以下、本発明を実施例について具体的に説明 するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではな

【0060】<化合物Aの調製>まず、テトラアミン誘 導体として、前記構造式(A)で表されるトリ〔4'- 40 (1-ナフチルフェニルアミノ) -4-ビフェニル] ア ミン(化合物A)を調製した。

【0061】まず、前記一般式(2)で表される化合物 として、10.3g(11.8mmol)のトリ(4' -ヨード-4-ビフェニル) アミンと、前記一般式

(3) で表される化合物として、7.76g(35.4) mmol) の1-ナフチル-フェニルアミンと、24. 5 g (177mmol) の無水炭酸カリウム粉末とを o -ジクロロベンゼン50mL中に混合した。

77mmol) の有機合成用銅触媒と、層間移動触媒と して4. 68g (17. 1mmol) の18-クラウン -6とを添加し、窒素雰囲気下、50時間還流した。次 いで、反応溶液に水を加え、減圧濾過して不溶物を除去

【0063】次いで、得られた有機層をトルエンで抽出 し、水、次に飽和食塩水でよく洗浄した後、無水硫酸ナ トリウムで乾燥した。

【0064】次いで、これをエバポレートし、得られた オイル状残渣をシリカゲルクロマトグラフィーにより精 製して、0.664g (収率5%) のテトラアミン誘導 体を得た。さらに、真空昇華を繰り返してこれを精製し た。

【0065】得られたテトラアミン誘導体は、構造式 (A) で表されるトリ〔4'-(1-ナフチルフェニル アミノ) -4-ビフェニル] アミン(化合物A) である ことを同定した。

【0066】<化合物B及びCの調製>7.76g(3 5. 4mmol) の1-ナフチルーフェニルアミンの代 のであり、有機電界発光素子全体を覆う構造とすること 20 わりに、8.26g(35.4mmol)の4ーメチル ナフチルーフェニルアミンを用いた以外は、上述した化 合物Aの調製方法と同様に、前記構造式(B)で表され る化合物Bを調製した。

> 【0067】同様に、7.76g (35.4mmol) の1-ナフチル-フェニルアミンの代わりに、9.53 g (35.4 mm o 1) の1-アントラニル-フェニル アミンを用いた以外は、上述した化合物Aの調製方法と 同様に、前記構造式(C)で表される化合物Cを調製し

【0068】<有機電界発光素子の作製及びその評価> 次に、実施例として、化合物A、B及びCを用い、ま た、比較例として構造式 (β) で表される化合物 β や構 造式(y)で表される化合物yを用いて、有機電界発光 素子を作製し、その輝度、繰り返し安定性について評価 した。

【0069】実施例1

化合物Aを正孔輸送材料とし、図1に示したシングルへ テロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0070】まず、30mm×30mmのガラス基板1 上に、透光性の陽極2として、ITO層(膜厚約100 nm)を設け、次いで、SiO2の蒸着により、2mm ×2mmの発光領域以外をマスクした有機電界発光素子 作製用のセルを作製した。

【0071】次に、このセル上に、正孔輸送材料として 化合物Aを、真空蒸着法により、真空下で膜厚300Å に蒸着(蒸着速度<4Å/sec) して正孔輸送層6を形成 した後、電子輸送性発光層7としてAlq3 (8-hydrox y quinoline aluminum) を膜厚500Åに蒸着して、発 光領域を有する有機層5aを設けた。

【0062】さらに、この混合溶液に、11.2g(1 50 【0072】次いで、陰極(カソード電極)3としてA

Iを膜厚約2kAに蒸着し、その後、電源8の接続及び 保護膜4の形成を行って、図1に示した構造の有機電界 発光素子を作製した。

【0073】こうして作製された有機電界発光素子の特 性を測定したところ、緑色発光を呈し、これは電子輸送 性発光層7 (Ala3 層) からの発光であることを確認 した。その発光輝度は、印加電圧9Vで915cd/m 2 であり、測定時間中、安定に発光した。

【0074】実施例2

化合物 Bを正孔輸送材料とし、図1に示したシングルへ 10 テロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0075】まず、実施例1と同様の方法で、有機電界 発光素子作製用のセルを作製した。次いで、このセル上 に、正孔輸送材料として化合物Bを、真空蒸着法によ り、真空下で膜厚300Åに蒸着(蒸着速度<4Å/se c) して正孔輸送層 6 を作製した後、電子輸送性発光層 7としてAlq3 (8-hydroxy quinoline aluminum)を 500Å蒸着して、発光領域を有する有機層5aを設け

ド電極) 3としてA1を膜厚約2kÅに蒸着し、その 後、電源8の接続及び保護膜4の形成を行って、図1に 示した構造の有機電界発光素子を作製した。

【0077】こうして作製された有機電界発光素子の特 性を測定したところ、緑色発光を呈し、これは電子輸送 性発光層(Ala3) 7 からの発光であることを確認し た。また、発光輝度は、印加電圧8.5Vで720cd /m² であり、測定時間中、十分安定な発光であった。 【0078】実施例3

化合物Cを正孔輸送材料とし、図1に示したシングルへ 30 テロ構造の有機電界発光素子を作製した。

【0079】まず、実施例1と同様の方法で、有機電界 発光素子作製用のセルを作製した。次いで、このセル上 に、正孔輸送材料として化合物Cを、真空蒸着法によ り、真空下で膜厚300Åに蒸着(蒸着速度<4Å/se c) して正孔輸送層 6 を作製した後、電子輸送性発光層 7としてAlq3 (8-hydroxy quinoline aluminum) を 500Å蒸着して、発光領域を有する有機層5aを設け

【0080】次いで、実施例1と同様に、陰極(カソー 40 ルヘテロ型の有機電界発光素子を作製した。 ド電極) 3としてA1を膜厚約2kÅに蒸着し、その 後、電源8の接続及び保護膜4の形成を行って、図1に 示した構造の有機電界発光素子を作製した。

【0081】こうして作製された有機電界発光素子の特 性を測定したところ、緑色発光を呈し、これは電子輸送 性発光層(Al q3) 7 からの発光であることを確認し た。また、発光輝度は、印加電圧9Vで875cd/m 2 であり、測定時間中、十分安定に発光した。

【0082】実施例4

化合物Aを正孔輸送材料とし、図2に示したダブルヘテ 口構造の有機電界発光素子を作製した。

【0083】まず、30mm×30mmのガラス基板1 上に、透光性の陽極2として、ITO層(膜厚約100 nm) を設け、次いで、SiO2 の蒸着により、2mm ×2mmの発光領域以外をマスクした有機電界発光素子 作製用のセルを作製した。

【0084】次に、このセル上に、第2の正孔輸送材料 として化合物 A を、真空蒸着法により、真空下で膜厚 3 00Åに蒸着(蒸着速度<4Å/sec) して第2正孔輸送 層10を形成した後、第1正孔輸送層11としてTPD を膜厚200Åに蒸着(蒸着速度<4Å/sec) し、さら に、電子輸送層12としてAl q3 (8-hydroxy quinol 【0076】次いで、実施例1と同様に、陰極 (カソー 20 ine aluminum) を膜厚500Åに蒸着して、発光領域を 有する有機層 5 b を設けた。

> 【0085】次いで、陰極(カソード電極)3としてA 1を膜厚約2k Aに蒸着し、その後、電源8の接続及び 保護膜4の形成を行って、図2に示した構造の有機電界 発光素子を作製した。

【0086】こうして作製された有機電界発光素子の特 性を測定したところ、緑色発光を呈し、これは電子輸送 層(Alq3)12からの発光であることを確認した。 また、発光輝度は、印加電圧9 V で 1 3 8 0 c d/m² であり、測定時間中、十分安定に発光した。これは、特 に、第1正孔輸送層と第2正孔輸送層とのエネルギーレ ベルのマッチングが良いことによるものと思われる。

【0087】比較例1

正孔輸送材料として、前記構造式 (β) で表される化合 物βを使用した以外は、実施例1と同様にして、シング ルヘテロ型の有機電界発光素子を作製した。

【0088】比較例2

正孔輸送材料として、前記構造式 (γ) で表される化合 物γを使用した以外は、実施例1と同様にして、シング

【0089】実施例1~4及び比較例1~2による有機 電界発光素子の発光輝度を下記の表1にまとめた。

[0090]

		正孔輸送層 構成	正孔輸送材料	発光輝度(cd/m²) /印加電圧(V)
	1	単層	化合物A	915cd/m² / 9V
実	2	単層	化合物B	725cd/m² / 8.5V
施例	3	東層	化合物C	875cd/m² / 9V
	4	積層	化合物A	1380cd/m² / 9V
比	1	単層	化合物 β	545cd/m² / 9V
較例	2	単層	化合物 7	625cd/m² / 9V

*但し、正孔輸送層構成における「単層」は、図1に示したシングルへテロ構造 の層構成を示し、「積層」は、図2に示したダブルへテロ構造の層構成を示す。

【0091】実施例1~4のように、正孔輸送材料とし 20 性の向上に寄与する。 て化合物A、化合物B及び化合物Cを使用した有機電界 発光素子は、正孔輸送材料として化合物 β 及び化合物 γ を用いた比較例1~2に比べて、発光輝度に優れ、十分 安定な発光であった。

【0092】また、実施例1と実施例2とを比較して分 かるように、実施例2に用いた化合物Bはそのナフチル 基部分にメチル基を有しており、電子供与性が上がるも のの、ガラス転移点が下がり、化合物A及びCに比べ て、発光輝度がやや低下したものと思われる。

[0093]

【発明の作用効果】本発明の有機電界発光素子によれ ば、発光領域を有する有機層が陽極と陰極との間に設け られている有機電界発光素子において、前記有機層に前 記一般式(1)で表されるテトラアミン誘導体が含まれ ており、この一般式(1)で表されるテトラアミン誘導 体は、高いガラス転移点と高い融点とを有する化合物で あって、電気的、熱的或いは化学的な安定性に優れてお り、さらに、非晶質でガラス状態を容易に形成し得るの で、有機電界発光素子の前記有機層中で安定に存在で き、高い発光輝度を達成せしめると同時に繰り返し安定 40 制御回路、A、B…有機電界発光素子

【0094】また、前記一般式(1)で表される本発明 のテトラアミン化合物は、高いガラス転移点と高い融点 とを有する化合物であって、電気的、熱的或いは化学的 な安定性に優れており、さらに、非晶質でガラス状態を 容易に形成し得るので、上述した有機電界発光素子にお ける有機層に用いて好適である。

30

【図面の簡単な説明】

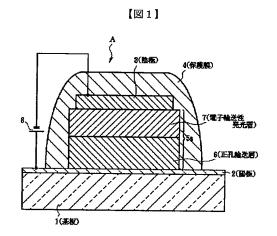
【図1】本発明の基づく有機電界発光素子の要部概略断 面図である。

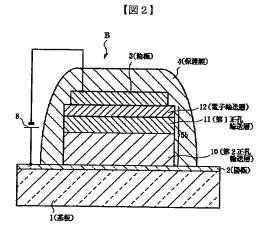
30 【図2】同、有機電界発光素子の他の要部概略断面図で

【図3】同、有機電界発光素子を用いたフルカラーの平 面ディスプレイの構成図である。

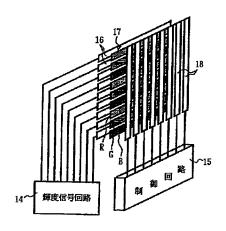
【符号の説明】

1…基板、2、18…透明電極(陽極)、3、16…陰 極、4…保護膜、5a、5b、17…有機積層構造部、 6…正孔輸送層、7…電子輸送性発光層、8…電源、1 0…第2正孔輸送層、11…第1正孔輸送層(発光 層)、12…電子輸送層、14…輝度信号回路、15…









フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	FΙ	
C 0 7 D 215	/38	C 0 7 D 215/38	
C09K 11	/06 620	C 0 9 K 11/06	620
	6 3 0		630
H 0 5 B 33	/14	H O 5 B 33/14	Α